

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194366

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C10M105/36
C09K 5/04
C10M105/38
C10M129/18
C10M129/66
C10M129/70
F25B 1/00
// C10N 30:00
C10N 30:06
C10N 40:30

(21)Application number : 2000-392818

(71)Applicant : NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

(22)Date of filing : 25.12.2000

(72)Inventor : SHIMOMURA YUJI
TAKIGAWA KATSUYA

(54) FREEZER OIL COMPOSITION AND FLUID COMPOSITION FOR FREEZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a freezer oil composition which is sufficiently high in both lubricity and stability to heat and hydrolysis under a cooling medium atmosphere and has excellent cooling medium compatibility and electric insulating property, and to provide a fluid composition which uses the freezer oil composition and is used for freezers.

SOLUTION: This freezer oil composition is characterized by containing an aliphatic cyclic polybasic carboxylate compound and an aromatic polybasic carboxylate compound and/or an aliphatic chain polybasic carboxylate compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-194366

(P2002-194366A)

(43)公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51)IntCl ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 1 0 M 105/36		C 1 0 M 105/36	4 H 1 0 4
C 0 9 K 5/04		C 0 9 K 5/04	
C 1 0 M 105/38		C 1 0 M 105/38	
129/18		129/18	
129/66		129/66	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-392818(P2000-392818)

(22)出願日 平成12年12月25日 (2000. 12. 25)

(71)出願人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 下村 裕司

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三

菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(72)発明者 瀧川 克也

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三

菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

Fターム(参考) 4H104 BB09C BB30C BB32C BB33A

BB34A LA03 LA04 LA20

PA20

(54)【発明の名称】 冷凍機油組成物及び冷凍機用流体組成物

(57)【要約】

【課題】 冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との双方が十分に高く、且つ冷媒相溶性及び電気絶縁性に優れる冷凍機油組成物、並びにそれを用いた冷凍機用流体組成物を提供すること。

【解決手段】 脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と、芳香族多価カルボン酸エステル化合物及び／又は脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物とを含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

FP04-0291- 0000-NM
04.11.09
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と、芳香族多価カルボン酸エステル化合物及び／又は脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物とを含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項2】 前記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物が、脂環式環と下記一般式(1)：



【式(1)中、 R^1 は炭素数1～30の炭化水素基を表す】で表されるエステル基の2個以上とを有し、且つ該エステル基の2個以上が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合したものであることを特徴とする、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

【請求項3】 前記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物が、下記化合物(a)～(c)：

(a) 脂環式環と2個以上のカルボキシル基とを有し、且つ該カルボキシル基の2個以上が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂肪族環式多価カルボン酸又はその誘導体、

(b) 2個以上の水酸基を有する化合物又はその誘導体、及び

(c) 1個の水酸基を有する化合物又はその誘導体を用いて得られるものであることを特徴とする、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

【請求項4】 前記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の含有量が組成物基準で5質量%以上であり、前記芳香族多価カルボン酸エステル化合物と前記脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物との合計の含有量が1質量%以上であり、且つ前記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と前記芳香族多価カルボン酸エステル化合物と前記脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物との合計の含有量と、の比が質量換算で60/40～99/1であることを特徴とする、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。

【請求項5】 エポキシ化合物をさらに含有することを特徴とする、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。

【請求項6】 請求項1～5のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物と、

ハイドロフルオロカーボン、フッ素含有エーテル、非フッ素含有エーテル、二酸化炭素及び炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種の冷媒と、を含有することを特徴とする冷凍機用流体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷凍機油組成物及び冷凍機用流体組成物に関するものであり、詳しくは、ハイドロフルオロカーボン系冷媒、エーテル系冷媒、自然系冷媒等と共に用いる場合に有用な冷凍機油組成物、並びにその冷凍機油組成物を用いた冷凍機用流体組成物に

関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、オゾン層破壊問題や地球温暖化問題の観点から、冷媒代替化や冷凍システムの高効率化の検討が進められている。冷媒代替化においては、クロロフルオロカーボン(CFC)やハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)等の塩素含有冷媒からハイドロフルオロカーボン(HFC)への切替が進められている。またその一方で、HFC冷媒の一部は地球温暖化問題の観点から規制の対象となり得るため、二酸化炭素、アンモニア、炭化水素等の自然系冷媒の適用が検討されている。

【0003】 このような冷媒代替化の動きにあわせて、代替冷媒用冷凍機油の開発が進められている。冷凍機油には潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性、低吸湿性等の多くの性能が要求されるため、冷媒の種類や用途に応じてこれらの要求性能を満たす化合物が選択される。例えばHFC冷媒用冷凍機油としては、冷媒相溶性を示すエステル、エーテル、カーボネート等の含酸素化合物、あるいは冷媒相溶性に劣るものの潤滑性や熱・加水分解安定性に優れるアルキルベンゼン等が使用されている。

【0004】 上記の冷凍機油の中でも、特表平3-505602号公報、特開平3-128991号公報等の開示されているようなポリオールエステルや、特開平9-221690号公報に開示されているような脂肪族環式多価カルボン酸エステル等を含有するエステル系冷凍機油は、冷媒相溶性に優れるとともに高い電気絶縁性を有するので、密閉型冷凍機等の冷凍機油として広く用いられている。

【0005】 しかしながら、上記従来のエステル系冷凍機油をHFC冷媒等の塩素を含まない冷媒と共に用いた場合には、鉱油系冷凍機油と塩素含有冷媒(CFC等)とを併用した場合に比べて潤滑性が必ずしも十分とはいえず、冷媒圧縮機の摺動部材が摩耗したり、その摩耗粉によってキャピラリー等の膨張機構が閉塞する場合があった。

【0006】 このような背景の下、冷媒雰囲気下での冷凍機油の潤滑性を向上させるための様々な検討がなされており、例えば、特開平3-243697号公報、特開平5-70785号公報、特開平8-209182号公報、特開平9-302373号公報等には極圧剤が添加されたエステル系冷凍機油が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記従来の冷凍機油に用いられる極圧剤は、極圧効果が高いもののほど化学的安定性が低いという傾向を示すものである。したがって、極圧効果の高い極圧剤をエステル系冷凍機油に用いると、極圧剤自体の劣化や極圧剤と基油もしくは他の添加剤との反応によりスラッジが生成しやすくな

り、そのスラッジが冷媒循環システムの膨張機構（キャピラリー等）を閉塞するという問題が生じる。また、化学的安定性の高い極圧剤を用いると、スラッジの生成は抑制できても、冷媒雰囲気下での潤滑性が不十分となる。

【0008】このように、冷凍機油に非常に高水準の性能が要求される現在の状況下において、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との双方を両立することは非常に困難であった。

【0009】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との双方が十分に高く、且つ冷媒相溶性及び電気絶縁性に優れた冷凍機油組成物、並びにその冷凍機油組成物を用いた冷凍機用流体組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と、芳香族多価カルボン酸エステル化合物及び／又は脂肪族鎖式カルボン酸エステル化合物とを含有する冷凍機油組成物が、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・化学安定性との双方が十分に高く、且つ冷媒相溶性及び電気絶縁性に優れたことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明の冷凍機油組成物は、脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と、芳香族多価カルボン酸エステル化合物及び／又は脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物とを含有することを特徴とするものである。

【0012】また、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明の冷凍機油組成物と、ハイドロフルオロカーボン、フッ素含有エーテル、非フッ素含有エーテル、二酸化炭素及び炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種の冷媒と、を含有することを特徴とするものである。

【0013】本発明においては、前記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物が、脂環式環と下記一般式

(1)：



【式(1)中、 R^1 は炭素数1～30の炭化水素基を表す】で表されるエステル基の2個以上とを有し、且つ該エステル基の2個以上が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合したものであることが好ましい。

【0014】また、本発明においては、前記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物が、下記化合物(a)～(c)：

(a) 脂環式環と2個以上のカルボキシル基とを有し、且つ該カルボキシル基の2個以上が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂肪族環式多価カルボン酸又はその誘導体、(b) 2個以上の水酸基を有する

化合物又はその誘導体、及び(c) 1個の水酸基を有する化合物又はその誘導体を用いて得られるものであることが好ましい。

【0015】さらに、本発明においては、前記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の含有量が組成物基準で5質量%以上であり、前記芳香族多価カルボン酸エステル化合物と前記脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物との合計の含有量が1質量%以上であり、且つ前記脂肪族環式多価カルボン酸エステルの含有量と、前記芳香族多価カルボン酸エステル化合物と前記脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物との合計の含有量と、の比が質量換算で60/40～99/1であることが好ましい。

【0016】さらにまた、本発明の冷凍機油組成物は、エポキシ化合物をさらに含有することが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0018】本発明の脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と、芳香族多価カルボン酸エステル化合物及び／又は脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物とを含有することを特徴とするものである。なお、本発明でいう多価カルボン酸エステル化合物とは、2個以上のカルボキシル基を有する化合物（多価カルボン酸）のカルボキシがエステル化されたものをいい、当該多価カルボン酸の全てのカルボキシル基がエステル化された完全エステル化合物と、2個以上のエステル基及び未反応のカルボキシル基（カルボン酸基、 $-COOH$ ）を有する部分エステル化合物との双方を包含するものであるが、本発明においては、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との双方がより高水準で両立されるという観点から完全エステル化合物であることが好ましい。

【0019】（脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物）本発明において用いられる脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物は、脂肪族環式（脂環式）多価カルボン酸又はその誘導体とアルコール又はその誘導体とのエステルである。

【0020】かかる脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物が有する脂環式環としては、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環等が挙げられるが、これらの中でもシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を有する化合物を用いることが好ましい。シクロヘキサン環を有する脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物を用いると、得られる冷凍機油組成物を長期又は過酷な条件下で使用した場合に粘度上昇が十分に抑制される傾向にある。他方、シクロヘキセン環を有する脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物を用いると、得られる冷凍機油組成物を長期又は過酷な条件下で使用した場合に全酸価の上昇が十分に抑制される傾向にある。

【0021】また、本発明にかかる脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物は2個以上のエステル基を有するものである。ここで、脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の価数（エステル基の個数）は、好ましくは2～4価であり、より好ましくは2～3価であり、さらに好ましくは2価である。価数が1価である脂肪族環式カルボン酸エステル化合物（脂肪族環式モノカルボン酸エステル化合物）を用いると、得られる冷凍機油組成物の冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が不十分となる。また、価数が4価を超える脂環式多価カルボン酸を用いると低温流動性が低下する傾向にある。

【0022】さらに、脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物が有するエステル基の結合位置は特に制限されないが、2個以上のエステル基が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していることが好ましい。エステル基の結合位置が上記の条件を満たす脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物を用いると、得られる冷凍機油組成物の冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性がより高められる傾向にある。

【0023】上記の構成を有する脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物は、脂肪族環式多価カルボン酸とを、常法にしたがって、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱しながらエステル化することにより調製される。ここで、上記のエステル化においては、酸成分1当量に対して、通常1.0～1.5当量、好ましくは1.05～1.2当量のアルコール成分が用いられる。

【0024】また、アルコール成分と酸成分とを反応させる代わりに、当該酸成分の低級アルコールエステル及び／又は当該アルコール成分の酢酸エステル若しくはプロピオン酸エステル等を用いて、エステル交換反応により化合物〔I〕を得ることも可能である。

【0025】上記のエステル化反応において使用されるエステル化触媒としては、具体的には、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等のルイス酸類；ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等のアルカリ金属塩；パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等のスルホン酸類、等が例示されるが、これらの中でも、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等のルイス酸類が好ましく、スズ誘導体が特に好ましい。上記のルイス酸類を用いると、得られる化合物〔I〕の熱・加水分解安定性がより高められる傾向にある。

【0026】また、上記のエステル化反応における反応温度としては150～230℃が例示され、通常3～30時間で反応は完結する。そして、エステル化反応終了後、未反応の原料を減圧下又は常圧下で留去し、引き続いて慣用の精製処理、例えば液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製処理等を行うことによって、十分に高純度で化合物〔I〕を得ることができる。

【0027】本発明において用いられる脂肪族環式多価カルボン酸又はその誘導体としては、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環等の脂環式環を有するシクロアルカンポリカルボン酸、シクロアルケンポリカルボン酸又はこれらの酸無水物等が挙げられる。これらの化合物における脂環式環上のカルボン酸基の結合位置は特に制限されないが、2個以上のエステル基が脂環式環上の互いに隣接した炭素原子に結合したものが好ましく、具体的には、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサテトラカルボン酸及びそれらの酸無水物が好ましい。脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した2個以上のエステル基を有さない場合には、得られる冷凍機油組成物の潤滑性や熱・加水分解安定性（熱・加水分解安定性）が低下する傾向にある。

【0028】これらの脂肪族環式多価カルボン酸又はその誘導体の製造方法については特に制限されず、従来より公知の方法により得られるものを使用することができる。例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸は、ブタジエンとマレイン酸無水物とを、ベンゼン溶媒中、100℃で反応せしめて得ることができる。

【0029】また、上記のエステル化に用いられるアルコール又はその誘導体としては、1価アルコール、2個以上の水酸基を有する多価アルコール、多価アルコール等が挙げられる。

【0030】1価アルコールとしては、炭素数1～18の直鎖状アルコール、炭素数3～18の分岐鎖状アルコール、炭素数5～10のシクロアルコールが好ましく用いられる。このような1価アルコールとしては、具体的には、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐鎖状のプロパノール（*n*-プロパノール、1-メチルエタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のブタノール（*n*-ブタノール、1-メチルプロパノール、2-メチルプロパノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のペンタノール（*n*-ペンタノール、1-メチルブタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサノール（*n*-ヘキサノール、1-メチルペンタノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタノール（*n*-ヘプタノール、1-メチルヘキサノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、4-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、

ル、2, 4-ジメチルペンタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のオクタノール(n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のノナノール(n-ノナノール、1-メチルオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、1-(2'-メチルプロピル)-3-メチルブタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のデカノール(n-デカノール、iso-デカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のウンデカノール(n-ウンデカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のドデカノール(n-ドデカノール、iso-ドデカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のトリデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデカノール(n-テトラデカノール、iso-テトラデカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデカノール(n-ヘキサデカノール、iso-ヘキサデカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデカノール(n-オクタデカノール、iso-オクタデカノール等を含む)、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

【0031】多価アルコールとしては、好ましくは炭素数2~10、より好ましくは2~8のものをを用いることができる。なお、当該多価アルコールはその分子中にエーテル結合を有するものであってもよい。このような多価アルコールとしては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、イソソルバイド、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレイトース、メチルグルコシド、並びにこれらの部分エーテル化合物等が挙げられる。

【0032】多価アルコール縮合物としては、好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~8の多価アルコールを縮合させて得られるものをを用いることができる。多価アルコール縮合物の縮合度は、電気特性や製造容易性の観点から好ましくは2~10であり、より好ましくは2~5である。このような構造を有する多価アルコール縮合物としては、具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリ

コール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、ペンタブチレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ジ(ネオペンチルグリコール)、トリ(ネオペンチルグリコール)、テトラ(ネオペンチルグリコール)、ペンタ(ネオペンチルグリコール)、ジ(トリメチロールエタン)、トリ(トリメチロールエタン)、テトラ(トリメチロールエタン)、ペンタ(トリメチロールエタン)、ジ(トリメチロールプロパン)、トリ(トリメチロールプロパン)、テトラ(トリメチロールプロパン)、ペンタ(トリメチロールプロパン)、ジ(トリメチロールブタン)、トリ(トリメチロールブタン)、テトラ(トリメチロールブタン)、ペンタ(トリメチロールブタン)、ジ(ペンタエリスリトール)、トリ(ペンタエリスリトール)、テトラ(ペンタエリスリトール)、ペンタ(ペンタエリスリトール)等が挙げられる。

【0033】上記の脂肪族環式多価カルボン酸とアルコールとを用いて得られる脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の中でも、下記化合物[I]、[II]：

[I] 脂環式環と下記一般式(1)：

$$-COOR^1 \quad (1)$$

【式(1)中、 R^1 は炭素数1~30の炭化水素基を表す】で表されるエステル基の2個以上とを有し、且つ該エステル基の2個以上が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した化合物、及び

[II] 下記化合物(a)~(c)：

(a) 脂環式環と2個以上のカルボキシル基とを有し、且つ該カルボキシル基の2個以上が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂肪族環式多価カルボン酸又はその誘導体、

(b) 水酸基を2個以上有する化合物又はその誘導体、及び

(c) 水酸基を1個有する化合物又はその誘導体を用いて得られる化合物、が好ましい。上記化合物

[I]、[II]の少なくとも1種を用いると、冷媒雰囲気下での潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性、電気絶縁性の全てがより高水準でバランスよく満たされる傾向にあるので好ましい。

【0034】上記化合物[I]が有する脂環式環としては、上記脂肪族環式多価カルボン酸の説明において例示された脂環式環が挙げられ、中でもシクロヘキサノ環及びシクロヘキセン環が好ましい。

【0035】また、化合物[I]は、脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した、上記一般式(1)で表されるエステル基の2個以上を有するものであるが、上記一般式(1)中、 R^1 で表される炭化水素基の炭素数は、前述の通り1~30であり、好ましくは2~24で

あり、より好ましくは3～18である。R¹で表される炭化水素基の具体例としては、炭素数が上記の条件を満たすアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、熱・加水分解安定性の観点からアルキル基、シクロアルキル基及びアルキルシクロアルキル基が好ましい。

【0036】上記一般式(1)中、R¹で表される炭化水素基のうちアルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよく、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のプロピル基、直鎖状又は分岐鎖状のブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基等が挙げられる。

【0037】これらアルキル基の中でも、直鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から炭素数4以上のものが好ましく、冷媒相溶性の観点から炭素数18以下のものが好ましい。また、分岐鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から炭素数3以上のものが好ましく、冷媒相溶性の観点から炭素数18以下のものが好ましい。

【0038】また、上記一般式(1)中、R¹で表される炭化水素基のうちシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられるが、熱・加水分解安定性の観点からシクロヘキシル基が好ましい。また、アルキルシクロアルキル基とは、シクロアルキル基にアルキル基が結合したものであるが、熱・加水分解安定性の観点からシクロヘキシル基にアルキル基が結合したものが好ましい。さらに、アルキルシクロアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から総炭素数が6以上のものが好ましく、冷媒相溶性、低温流動性の観点から総炭素数が10以下のものが好ましい。

【0039】上記化合物[I]の価数(上記一般式

(1)で表されるエステル基の個数)は、当該エステル基の2個以上が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合している限りにおいて特に制限されないが、好ましくは2～4価であり、より好ましくは2～3価であり、さらに好ましくは2価である。化合物[I]の価数が4を超えると低温流動性が低下する傾向にある。

【0040】また、本発明においては、上記化合物

[I]を合成する際に1価アルコール(R¹OH; R¹は

上記一般式(1)中のR¹と同一の定義内容を表す)の種類及びその使用量を適宜選択することによって、所望のR¹を有する化合物[I]を得ることが可能である。このようにして得られる化合物[I]中のR¹で表される炭化水素基は同一でも異なってもよいが、化合物

[I]は2種以上の1価アルコールを用いて得られるものであることが好ましく、中でも、下記アルコール

(i)、(ii)：

(i) 炭素数1～5の脂肪族1価アルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール、及び

(ii) 炭素数6～18の脂肪族1価アルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール

の混合物を用いて得られるものであることがより好ましい。このような混合アルコールを用いた場合には、得られる化合物[I]の冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との双方がより高水準で両立されるとともに、冷媒相溶性がより高められる傾向にある。なお、アルコール成分として上記アルコール(i)のみを単独で用いた場合には、得られる化合物[I]の冷媒雰囲気下での潤滑性や熱・加水分解安定性が低下する傾向にある。また、アルコール成分として上記アルコール(ii)のみを単独で用いた場合には、得られる化合物[I]の冷媒相溶性が低下する傾向にある。

【0041】上記アルコール(i)に由来するR¹としては、具体的には、メチル基、エチル基、直鎖状又は分岐鎖状のプロピル基、直鎖状又は分岐鎖状のブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基等が挙げられ、これらの中でも熱・加水分解安定性の観点から炭素数3～5のアルキル基が好ましく、特に、潤滑性と熱・加水分解安定性の両立という観点からはn-ブチル基、n-ペンチル基等の直鎖状アルキル基が、冷媒相溶性及び熱・加水分解安定性の両立という観点からはi s o-ブチル基、i s o-ペンチル基等の分岐鎖状アルキル基がそれぞれ好ましい。

【0042】他方、上記アルコール(ii)に由来するR¹としては、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基等が挙げられ、これらの中でも冷媒相溶性の観点から炭素数6～12のアルキル基が好ましく、炭素数7～9のアルキル基がより好ましい。特に、潤滑性と冷媒相溶性との両立という観点からはn-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等の直鎖状アルキル基が好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安

定性との両立という観点からは *iso*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基等の分岐鎖状アルキル基が好ましい。なお、アルキル基の炭素数が18を超えると、冷媒相溶性や低温流動性が低下する傾向にある。

【0043】なお、上記アルコール (i)、(ii) の混合物を用いて得られる化合物 [I] とは、下記化合物 [I-a] ~ [I-c] :

[I-a] 同一分子中に存在する R^1 で表される炭化水素基の少なくとも1個が上記アルコール (i) に由来するものであり、少なくとも1個が上記アルコール (ii) に由来するものである化合物 [I]、

[I-b] 同一分子中に存在する R^1 で表される炭化水素基の全てが上記アルコール (i) に由来するものである化合物 [I] と、同一分子中に存在する R^1 で表される炭化水素基の全てが上記アルコール (ii) に由来するものである化合物 [I] との混合物、及び

[I-c] [I-a] と [I-b] との混合物を包含するものである。本発明においては、上記 [I-a] ~ [I-c] のうちのいずれも使用可能であるが、熱・加水分解安定性の観点から、[I-a] 又は [I-c] であることが好ましい。

【0044】上記化合物 [I-c] の場合、化合物 [I-a] と [I-b] との含有割合については特に制限されないが、熱・加水分解安定性の観点から、化合物 [I-c] の全量を基準として、[I-a] が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。

【0045】また、上記化合物 [I-a] ~ [I-c] において、アルコール (i) に由来する R^1 とアルコール (ii) に由来する R^1 とのモル比は特に制限されるものではないが、1/99~99/1の範囲にあると潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てがより高水準で満たされるので好ましく、特に、前記モル比が、60/40~99/1 (より好ましくは70/30~99/1、さらに好ましくは80/20~99/1) の範囲にあると冷媒相溶性がさらに高められる傾向にあり、また、前記モル比が1/99~60/40 (より好ましくは1/99~50/50、さらに好ましくは1/99~40/60) の範囲にあると冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との両方がさらに高められる傾向にあるので好ましい。

【0046】また、化合物 [I] は、脂環式環上の炭素原子に炭化水素基が1個又は複数個結合していてもよいことは勿論である。このような炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、特に相溶性の点からメチル基が好ましい。

【0047】さらに、上記化合物 [I] が有するエステル基の立体は位置については特に制限されず、脂環式環

上の互いに隣接する炭素原子に結合した2個以上のエステル基の配向について *cis* 体、*trans* 体のいずれであってもよく、また、*cis* 体、*trans* 体のいずれか一方を単独で用いてもよく、*cis* 体と *trans* 体との混合物を用いてもよいが、熱・加水分解安定性の観点からは *cis* 体が好ましく、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との両立という観点からは *trans* 体が好ましい。また、*cis* 体と *trans* 体との混合物を用いる場合、両者のモル比は好ましくは20/80~80/20であり、より好ましくは25/75~75/25であり、さらに好ましくは30/70~70/30である。*cis* 体と *trans* 体とのモル比が前記の範囲内であると、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との両方がより高水準で両立される傾向にある。

【0048】次に、本発明にかかる脂環式多価カルボン酸エステル化合物として好適な第二の化合物である化合物 [II] について説明する。

【0049】上記化合物 [II] における酸成分としては、上記 (a) に示す条件を満たす脂環式多価カルボン酸又はその誘導体 (以下、脂環式多価カルボン酸の誘導体を含めて「脂環式多価カルボン酸 (a)」という) が用いられる。なお、脂環式多価カルボン酸が有するカルボキシル基の個数が1である場合、冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が不十分となる。

また、脂環式多価カルボン酸の価数 (カルボキシル基の個数) の上限は特に制限されないが、好ましくは4価以下であり、より好ましくは3価以下であり、最も好ましくは2価である。価数が前記上限値を超えると、得られる化合物 [II] の低温流動性が低下する傾向にある。

【0050】また、脂環式多価カルボン酸 (a) が有するカルボキシル基のうちの2個以上は、それぞれ脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していることが必要である。脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した2個のカルボキシル基を有さない場合には、得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物の熱・加水分解安定性が不十分となる傾向にある。

【0051】さらに、脂環式多価カルボン酸 (a) の立体配置については特に制限されず、脂環式環上の隣接する炭素原子に結合した2個のカルボキシル基について *cis* 体、*trans* 体のいずれであってもよい。また、脂環式多価カルボン酸 (a) のうち *cis* 体、*trans* 体のうちのいずれか1種を単独で用いてもよく、*cis* 体と *trans* 体との混合物を用いてもよい。しかしながら、熱・加水分解安定性の観点からは *cis* 体が好ましく、熱・加水分解安定性と潤滑性との両立という観点からは *trans* 体が好ましい。さらに、*cis* 体と *trans* 体とを混合して用いる場合、そのモル比は好ましくは20/80~80/20、より好ま

しくは 25/75~75/25、さらに好ましくは 30/70~70/30 である。cis 体と trans 体とのモル比が前記の範囲内であると、二酸化炭素冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との双方がより高水準で両立される傾向にある。

【0052】脂肪族環式多価カルボン酸 (a) としては、シクロアルカンポリカルボン酸、シクロアルケンポリカルボン酸等のうち脂環式環上に 2 個以上のカルボキシル基を有するもの、より具体的には、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサトリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサテトラカルボン酸等が挙げられる。このうち、得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物の長期又は過酷な条件下での使用における粘度の上昇を抑えるという観点からは、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサトリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサテトラカルボン酸が好ましく、一方長期又は過酷な条件下での使用における全酸価の上昇を抑えるという観点からは、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸が好ましい。これらの脂肪族環式多価カルボン酸は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0053】また、本発明においては、脂肪族環式多価カルボン酸 (a) の酸無水物、エステル、酸ハロゲン化合物等の誘導体を用いることもできる。このような誘導体の具体例としては、上記のシクロアルカンポリカルボン酸若しくはシクロアルケンポリカルボン酸の酸無水物、エステル、酸ハロゲン化合物等が挙げられる。

【0054】脂肪族環式多価カルボン酸 (a) の製造方法としては特に制限されないが、例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸は、ブタジエンとマレイン酸無水物とをベンゼン溶媒中、100℃で反応せしめて得ることができる。

【0055】また、化合物 [II] のアルコール成分のうち的一方である化合物 (b) は、前述の通り水酸基を 2 個以上有することが必要である。このような化合物

(b) としては、多価アルコール、多価フェノール、多価アミノアルコール及びこれらの縮合物、並びにこれら

の化合物が有する水酸基の一部若しくは全部が酢酸等の低級カルボン酸によりエステル化された化合物等が挙げられる（以下、これらの化合物を総称して「化合物

(b)」という）。これらの化合物 (b) の中でも、多価アルコール又はその縮合物を用いると、得られる化合物 [II] の冷媒相溶性、電気絶縁性及び熱安定性がより高められる傾向にあるので好ましい。

【0056】上記化合物 [II] の化合物 (b) として好適に使用される多価アルコールとしては、具体的には、好ましくは炭素数 2~10、より好ましくは 2~8 のものであり、その分子中にはエーテル結合が含まれていてもよい。このような多価アルコールとしては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、イソソルバイド、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトース、メチルグルコシド、並びにこれらの部分エーテル化合物等が挙げられる。

【0057】また、上記化合物 [II] において好適に使用される多価アルコール縮合物は、好ましくは炭素数 2~10、より好ましくは炭素数 2~8 の多価アルコールを縮合させて得られるものである。電気特性や製造容易性の観点から、多価アルコール縮合物の縮合度は好ましくは 2~10 であり、より好ましくは 2~5 である。このような構造を有する多価アルコール縮合物としては、具体的には例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、ペンタブチレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ジ（ネオペンチルグリコール）、トリ（ネオペンチルグリコール）、テトラ（ネオペンチルグリコール）、ペンタ（ネオペンチルグリコール）、ジ（トリメチロールエタン）、トリ（トリメチロールエタン）、テトラ（トリメチロールエタン）、ペンタ（トリメチロールエタン）、ジ（トリメチロールプロパン）、トリ（トリメチロールプロパン）、テトラ（トリメチロールプロパン）、ペンタ（トリメチロールプロパン）、ジ（トリメチロールブタン）、トリ（トリメチロールブタン）、テトラ（トリメ

チロールブタン)、ペンタ(トリメチロールブタン)、ジ(ペンタエリスリトール)、トリ(ペンタエリスリトール)、テトラ(ペンタエリスリトール)、ペンタ(ペンタエリスリトール)等が挙げられる。

【0058】本発明においては、化合物(b)として上記の多価アルコール又は多価アルコール縮合物の水酸基が低級カルボン酸によってエステル化された誘導体を用いることもできる。このような誘導体としては、上記の多価アルコール及び多価アルコール縮合物の説明において例示された化合物の酢酸エステル又はプロピオン酸エステルが好適に使用される。

【0059】また、本発明にかかる化合物[11]において使用されるアルコール成分のうちの他方である化合物(c)は1個の水酸基を有することが必要である。このような化合物(c)としては、1価アルコール、1価フェノール、1価アミノアルコール、並びにこれらの水酸基が酢酸等の低級カルボン酸によりエステル化された化合物等が挙げられる(以下、誘導体も含めて「化合物(c)」と総称する)。

【0060】上記の化合物(c)の中でも、炭素数3~18の直鎖状の1価アルコール、炭素数3~18の分岐鎖状の1価アルコール又は炭素数5~10の1価シクロアルコールを用いることが好ましい。このような1価アルコールとしては、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のプロパノール(n-プロパノール、1-メチルエタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のブタノール(n-ブタノール、1-メチルプロパノール、2-メチルプロパノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のペンタノール(n-ペンタノール、1-メチルブタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサノール(n-ヘキサノール、1-メチルペンタノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタノール(n-ヘプタノール、1-メチルヘキサノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、4-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、2,4-ジメチルペンタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のオクタノール(n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のノナノール(n-ノナノール、1-メチルオクタノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、1-(2-メチルプロピル)-3-メチルブタノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のデカノール(n-デカノール、iso-デカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のウンデカノール(n-ウンデカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のドデカノール(n-ドデカノール、iso-ドデカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のトリデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデカノール(n-テトラデカノール、iso-テトラデカノール等を含

む)、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデカノール(n-ヘキサデカノール、iso-ヘキサデカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデカノール(n-オクタデカノール、iso-オクタデカノール等を含む)、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

【0061】本発明においては、上記の化合物(c)のうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。しかしながら、2種以上の化合物を混合して用いると、十分な熱・加水分解安定性及び潤滑性、さらに優れた冷媒相溶性が得られる傾向にあることから好ましく、以下の組み合わせ：

(c-1) 炭素数1~5の脂肪族1価アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種の1価アルコール、及び

(c-2) 炭素数6~18の脂肪族1価アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種の1価アルコールからなる混合物を用いることがより好ましい。

【0062】なお、上記(c-1)成分のアルコール1種のみを用いた場合、得られる化合物は熱・加水分解安定性に劣る上、潤滑性も不十分となる傾向にある。また、上記(c-2)成分のアルコール1種のみを用いた場合、得られる化合物の冷媒相溶性が不十分となる傾向にある。

【0063】上記(c-1)成分のアルコールは、炭素数1~5の脂肪族1価アルコールであり、具体的には、炭素数1~5の直鎖状のアルコール又は炭素数3~5の分岐鎖状のアルコールが挙げられ、より具体的には例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、iso-プロパノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、iso-ペンタノール等が挙げられる。これらの中でも、熱・加水分解安定性の観点から、炭素数3~5のアルコールが好ましい。また、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよいが、熱・加水分解安定性と潤滑性との両立という観点からはn-ブタノール、n-ペンタノール等の直鎖状アルコールが好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性との両立という観点からはiso-ブタノール、iso-ペンタノール等の分岐鎖状アルコールが好ましい。

【0064】一方、上記(c-2)成分のアルコールは炭素数6~18の脂肪族1価アルコールであり、具体的には、炭素数6~18の直鎖状のアルコール又は炭素数6~18の分岐鎖状のアルコール等、より具体的には、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、iso-ヘ

キサノール、2-メチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、iso-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、iso-オクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、iso-デカノール、iso-テトラデカノール、iso-ヘキサデカノール、iso-オクタデカノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール等が挙げられる。これらの中でも、冷媒相溶性の観点から炭素数6~12のアルコールが好ましく、炭素数7~9のアルコールがより好ましい。また、(c-2)成分としての1価アルコールは直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよいが、潤滑性と冷媒相溶性との両立という観点からはn-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール等の直鎖状アルコールが好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性との両立という観点からはiso-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール等の分岐鎖状アルコールが好ましい。また、炭素数が18を越えるアルコールの場合には、冷媒相溶性及び低温流動性に劣る傾向にあるため好ましくない。

【0065】上記(c-1)成分と(c-2)成分とを併用する場合、(c-1)成分と(c-2)成分とのモル比は特に制限されないが、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てを同時に満足させることができる傾向にあることから1/99~99/1の範囲にあることが好ましい。また、冷媒相溶性をより重視する観点からは、上記の比は60/40~99/1の範囲にあることが好ましく、70/30~99/1の範囲にあることがより好ましく、80/20~99/1の範囲にあることが最も好ましい。さらにまた、熱・加水分解安定性及び潤滑性をより重視する観点からは、上記の比は1/99~60/40の範囲にあることが好ましく、1/99~50/50の範囲にあることがより好ましく、1/99~40/60の範囲にあることが最も好ましい。

【0066】本発明においては、1価アルコールの水酸基が低級カルボン酸でエステル化された誘導体を化合物(c)として用いることもできる。このような誘導体としては、上記1価アルコールの説明において例示された化合物の酢酸エステル、プロピオン酸エステル等が好適に使用される。

【0067】本発明にかかる化合物[II]においては、化合物(a)、(b)及び(c)として、下記化合物(a')、(b')及び(c'):

(a') 1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸並びにそれらの酸無水物、エステル及び酸ハロゲン化物からなる群より選ばれる1種、

(b') エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコ-

ール、ジブチレングリコール、ジグリセリン、ジネオペンチルグリコール、並びにそれらのエステル化物からなる群より選ばれる1種、及び

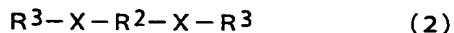
(c') n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、iso-ブタノール、iso-ペンタノール、iso-ヘキサノール、iso-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、n-ブタノールとn-ヘキサノールとの混合アルコール、n-ブタノールとn-ヘプタノールとの混合アルコール、n-ブタノールとn-オクタノールとの混合アルコール、n-ブタノールとn-ノナノールとの混合アルコール、n-ブタノールとn-デカノールとの混合アルコール、n-ブタノールとiso-ヘキサノールとの混合アルコール、n-ブタノールとiso-ヘプタノールとの混合アルコール、n-ブタノールと2-エチルヘキサノールとの混合アルコール、n-ブタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとの混合アルコール、iso-ブタノールとn-ヘキサノールとの混合アルコール、iso-ブタノールとn-ヘプタノールとの混合アルコール、iso-ブタノールとn-オクタノールとの混合アルコール、iso-ブタノールとn-ノナノールとの混合アルコール、iso-ブタノールとn-デカノールとの混合アルコール、iso-ブタノールとiso-ヘキサノールとの混合アルコール、iso-ブタノールとiso-ヘプタノールとの混合アルコール、iso-ブタノールと2-エチルヘキサノールとの混合アルコール、iso-ブタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとの混合アルコール、n-ペンタノールとn-ヘキサノールとの混合アルコール、n-ペンタノールとn-ヘプタノールとの混合アルコール、n-ペンタノールとn-オクタノールとの混合アルコール、n-ペンタノールとn-ノナノールとの混合アルコール、n-ペンタノールとn-デカノールとの混合アルコール、n-ペンタノールとiso-ヘキサノールとの混合アルコール、n-ペンタノールとiso-ヘプタノールとの混合アルコール、n-ペンタノールと2-エチルヘキサノールとの混合アルコール、n-ペンタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールとn-ヘキサノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールとn-ヘプタノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールとn-オクタノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールとn-ノナノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールとn-デカノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールとiso-ヘキサノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールとiso-ヘプタノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールと2-エチルヘキサノールとの混合アルコール、iso-ペンタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールと

の混合アルコール、並びにそれらのエステル化物からなる群より選ばれる1種を組み合わせて用いることが特に好ましい。

【0068】上記の化合物(a)～(c)を用いてエステル化反応を行うに際し、化合物(b)と化合物(c)との総量は、脂肪族環式多価カルボン酸(a)1当量に対して通常1.0～1.5当量、好ましくは1.05～1.2当量用いられる。

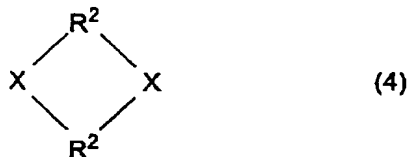
【0069】また、化合物(b)と化合物(c)とのモル比は特に限定されるものではないが、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てを同時に満足させることができる傾向にあることから1/99～99/1の範囲にあることが好ましい。さらに、相溶性をより重視する観点からは、上記の比は1/99～80/20の範囲にあることが好ましく、5/95～70/30の範囲にあることがより好ましく、10/90～60/40の範囲にあることが最も好ましい。

【0070】また、上記化合物(a)～(c)を用いたエステル化反応において、例えば、脂肪族環式多価カルボン酸(a)として使用される多価カルボン酸あるいはその誘導体が有するカルボキシル基が2個であり、かつ化合物(b)として使用される化合物が有する水酸基が2個である場合、反応生成物は、通常、下記式(2)～(6)：



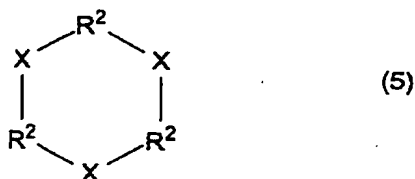
【0071】

【化1】



【0072】

【化2】



(上記式(2)～(6)中、Xは脂肪族環式多価カルボン酸(a)に由来する脂環式ジカルボン酸残基を表し、R²は化合物(b)に由来する2個の水酸基を有する化合物の残基を表し、R³は化合物(c)に由来する1個の水酸基を有する化合物の残基を表す)で表される化合物を包含するものである。

【0073】上記式(2)～(6)中、Xで表される脂

環式ジカルボン酸残基は、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環等の脂環式環上の互いに隣接する炭素原子にカルボキシル基が結合した基である。このような脂環式ジカルボン酸残基としては、シクロヘキサン環及びシクロヘキセン環を有する基が好ましい。さらに、これらの中でもシクロヘキサン環を有する基は長期又は過酷な条件下での使用時において粘度上昇が小さい傾向にあることからより好ましく、シクロヘキセン環を有する基は長期又は過酷な条件下での使用時において全酸価の上昇が小さい傾向にあることからより好ましい。

【0074】また、上記式(2)～(6)中、R²で表される基は、化合物(b)として使用される水酸基を2個有する化合物から水酸基を除いた残基である。

【0075】化合物(b)として2価アルコールを用いる場合、R²で表される基はエーテル結合を含んでいてもよいが、その炭素数は2～10であることが好ましく、2～8であることがより好ましい。このような基としては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の化合物から水酸基を除いた残基が挙げられる。

【0076】また、化合物(b)として2価アルコールの縮合物を用いる場合、R²は炭素数2～10(より好ましくは2～8)、縮合度2～10(より好ましくは2～5)の縮合物の残基であることが好ましい。このような基としては、具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、ペンタブチレングリコール、ジ(ネオペンチルグリコール)、トリ(ネオペンチルグリコール)、テトラ(ネオペンチルグリコール)、ペンタ(ネオペンチルグリコール)等の化合物から水酸基を除いた残基が挙げられる。

【0077】上記式(2)～(6)中、R³で表される基は、化合物(c)として使用される水酸基を1個有する化合物から水酸基を除いた残基である。ここで、R³で表される基の炭素数は1～30であることが好ましく、2～24であることがより好ましく、3～18であることがさらに好ましい。このような基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、熱・加水分解安定性の観点からアルキル基、シクロアルキル基又はアルキルシクロアルキル基であることが好ましい。

【0078】上記のR³で表される基のうち、アルキル基は、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよい。炭素数3～18のアルキル基としては、具体的には例えば、直鎖状又は分岐鎖状のプロピル基、直鎖状又は分岐鎖状のブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基等が挙げられる。

【0079】これらのアルキル基の中でも、直鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から炭素数4以上のものが好ましく、冷媒相溶性の観点から炭素数18以下のものが好ましい。また、分岐鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から炭素数3以上のものが好ましく、冷媒相溶性の観点から炭素数18以下のものが好ましい。

【0080】また、上記のR³で表される基のうち、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられるが、熱・加水分解安定性の観点からシクロヘキシル基が好ましい。また、アルキルシクロアルキル基とは、シクロアルキル基にアルキル基が結合したものであるが、熱・加水分解安定性の観点からシクロヘキシル基にアルキル基が結合したものが好ましい。さらに、アルキルシクロアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から総炭素数が6以上のものが好ましく、冷媒相溶性、低温流動性の観点から総炭素数が10以下のものが好ましい。

【0081】化合物(c)として上記のアルコール(c-1)、(c-2)の混合アルコールを使用する場合、上記式(A)～(E)中のR³のうち(c-1)成分に由来するアルキル基は炭素数1～5のアルキル基であり、熱・加水分解安定性の観点から好ましくは炭素数3～5のアルキル基である。

【0082】(c-1)成分に由来する炭素数1～5のアルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよいが、潤滑性の観点からは直鎖状アルキル基が、冷媒相溶性及び熱・加水分解安定性の観点からは分岐鎖状アルキル基がそれぞれ好ましい。このようなアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、直鎖状又は分岐鎖状のプロピル基、直鎖状又は分岐鎖状のブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基等が挙げられ、これらの中でも熱・加水分解安定性と潤滑性との両立という観点からはn-ブチル基、n-ペンチル基が好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性との

両立という観点からはi s o-ブチル基、i s o-ペンチル基が好ましい。

【0083】他方、上記式(2)～(6)におけるR³のうち、(c-2)成分に由来するアルキル基は炭素数6～18のアルキル基であるが、相溶性の観点からは炭素数6～12のアルキル基が好ましく、炭素数7～9のアルキル基がより好ましい。炭素数6～18のアルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよいが、潤滑性の観点からは直鎖状アルキル基が、相溶性及び熱・加水分解安定性の観点からは分岐鎖状アルキル基がそれぞれ好ましい。なお、炭素数が18を超えるアルキル基の場合は、冷媒相溶性及び低温流動性に劣る傾向にあるため好ましくない。

【0084】また、(c-2)成分に由来する炭素数6～18のアルキル基としては、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基等が挙げられ、潤滑性と冷媒相溶性の両立という観点からはn-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基が好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性の両立という観点からはi s o-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基が好ましい。

【0085】さらに、化合物(c)としてアルコール(c-1)、(c-2)の混合アルコールを用いる場合、上記式(2)、(3)、(6)で表される化合物はそれぞれ下記[II-a]～[II-c]：

[II-a] 同一分子中に存在するR³で表されるアルキル基の2個うちの一方が(c-1)成分に由来する基であり、他方が(c-2)成分に由来する基である化合物[II]、

[II-b] 同一分子中に存在するR³で表されるアルキル基が共に(c-1)成分に由来する基である化合物[II]と、同一分子中に存在するR³で表されるアルキル基が共に(c-2)成分に由来する基である化合物[II]との混合物、及び

[II-c] [II-a]と[II-b]の混合物

に示す態様のうちのいずれかとなる。本発明においては、化合物[II]として上記[II-a]～[II-c]のうちのいずれの態様のものも使用可能であるが、熱・加水分解安定性の観点から、[II-a]又は[II-c]であることが好ましい。

【0086】また、化合物[II]が[II-c]に示す態様である場合、[II-a]と[II-b]との含有割合に

については特に制限されないが、熱・加水分解安定性の観点から、[II-a]と[II-b]との合計量を基準として、[II-a]が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。

【0087】さらに、上記式(2)、(3)、(6)中、アルコール(c-1)に由来するR³とアルコール(c-2)に由来するR³とのモル比は特に制限されるものではないが、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てを同時に満足させることができる傾向にあることから1/99~99/1の範囲内であることが好ましい。また、冷媒相溶性をより重視する観点からは、上記の比は60/40~99/1の範囲内であることが好ましく、70/30~99/1の範囲内であることがより好ましく、80/20~99/1の範囲内であることが最も好ましい。さらにまた、熱・加水分解安定性及び潤滑性をより重視する観点からは、上記の比は1/99~60/40の範囲内であることが好ましく、1/99~50/50の範囲内であることがより好ましく、1/99~40/60の範囲内であることが最も好ましい。

【0088】上記化合物[II]が上記式(2)~(6)で表されるものである場合、上記式(2)~(5)で表される化合物のうちの1種を単独で用いてもよく、上記式(2)~(6)で表される化合物のうちの2種以上の混合物として用いてもよい。なお、本発明にかかる化合物[II]が、上記式(2)~(5)で表される化合物のうちのいずれも含まず上記式(6)で表される化合物のみで構成される場合には、高粘度化した場合に冷媒相溶性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0089】また、本発明にかかる化合物[II]が上記式(2)~(6)で表される化合物のうちの2種以上の混合物である場合、各化合物の含有割合は任意であり、特に限定されるものではないが、冷媒相溶性と各種性能のバランス、及び製造容易性の点から、上記式(2)~(6)で表される化合物のそれぞれの含有割合は混合物全量を基準として以下の通りとすることが好ましい。

【0090】化合物(2)：0~100mol%、好ましくは1~99mol%、さらに好ましくは5~95mol%

化合物(3)：0~100mol%、好ましくは1~90mol%、さらに好ましくは2~80mol%

化合物(4)：0~100mol%、好ましくは1~99mol%、さらに好ましくは5~95mol%

化合物(5)：0~100mol%、好ましくは1~90mol%、さらに好ましくは2~80mol%

化合物(6)：0~90mol%、好ましくは1~80mol%、さらに好ましくは5~75mol%。

【0091】なお、ここでは、酸成分として脂肪族環式多価カルボン酸(a)、アルコール成分として上記化合

物(b)、(c)をそれぞれ用いたエステル化反応について説明したが、本発明にかかる化合物[II]は、その分子中における酸成分の構造が上記化合物(a)に由来するものであり、アルコール成分の構造が上記化合物

(b)及び/又は(c)に由来するものである限り、その製造方法は上記のエステル化反応による方法に制限されるものではない。例えば、芳香環上の互いに隣接する炭素原子に2個のカルボキシル基を有する芳香族多価カルボン酸と、上記化合物(b)及び(c)のアルコールと、のエステル化反応により芳香族多価カルボン酸エステル化合物を得、さらに、得られた芳香族多価カルボン酸エステルに水素添加処理(水添処理)を行うことによって、目的の脂環式多価カルボン酸エステル化合物を得ることが可能である。

【0092】また、このようにして得られる化合物[I]においては、脂環式環上の炭素原子に炭化水素基が1個又は複数個結合していてもよいことは勿論である。このような炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、特に冷媒相溶性の観点からメチル基が好ましい。

【0093】以上、本発明にかかる脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物について説明したが、このような脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物は、通常、本発明の冷凍機油組成物において基油として含有される。本発明の冷凍機油組成物における脂環式多価カルボン酸エステル化合物(好ましくは上述の化合物[I]及び/又は化合物[II])の含有量には特に制限はないが、脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の有する優れた各種性能がより発揮されるという観点から、冷凍機油組成物全量基準で5質量%以上含有することが好ましく、10質量%以上含有することがより好ましく、30質量%以上含有することがさらに好ましく、50質量%以上含有することが最も好ましい。

【0094】本発明の冷凍機油組成物は、上記の脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物に加えて、芳香族多価カルボン酸エステル化合物及び/又は脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物をさらに含有するものである。

(芳香族多価カルボン酸エステル化合物)本発明において用いられる芳香族多価カルボン酸エステル化合物は、芳香族環とその芳香族環上に結合した2個以上のエステル基とを有するものである。なお、芳香族一価カルボン酸エステルを上記の脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と組み合わせて用いた場合には、冷媒相溶性が不十分となる。また、本発明にかかる芳香族多価カルボン酸エステル化合物の価数(エステル基の個数)は2価以上であれば特に制限されないが、2~4価であることが好ましく、2~3価であることがより好ましく、2価であることが特に好ましい。芳香族多価カルボン酸エステル化合物の価数が4価を超えると、冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が低下する傾向にある。

【0095】本発明にかかる芳香族多価カルボン酸エステル化合物が有する芳香族環としては、具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等が挙げられるが、ベンゼン環が好ましい。

【0096】上記の芳香族環上に結合するエステル基の結合位置については特に制限されないが、本発明にかかる芳香族多価カルボン酸エステル化合物としては、冷媒相溶性の点から、芳香族環上の互いに隣接する炭素原子に結合するエステル基の2個以上を有するものが好ましい。

【0097】また、当該芳香族多価カルボン酸エステル化合物が有するエステル基は、後述するように、芳香族多価カルボン酸とアルコールとのエステル化反応により形成され得るものである。かかるアルコールとしては1価アルコール、多価アルコールのいずれであってもよいが、低温流動性の観点から1価アルコールを用いることが好ましく、形成されるエステル基としては、下記一般式(7)：



【式(7)中、 R^4 は炭素数1～30の炭化水素基を表す】で表されるものが好ましい。さらに、上記式(7)中の R^4 で表される炭化水素基の炭素数は2～24であることがより好ましく、3～18であることがより好ましい。このような炭化水素基としては、上記一般式

(1)中の R^1 の説明において例示されたアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられるが、これらの中でも、熱・加水分解安定性の観点から炭素数が上記の条件を満たすアルキル基、シクロアルキル基及びアルキルシクロアルキル基が好ましい。なお、 R^4 で表される炭化水素基がアリール基又はアルキルアリール基である場合、上記式

(7)で表されるエステル基は芳香族多価カルボン酸とフェノール類とのエステル化反応によって形成されるものであるが、便宜上、本発明でいうアルコールにはフェノール類が含まれることとする。

【0098】上記の構成を有する芳香族多価カルボン酸エステル化合物は、例えば芳香族多価カルボン酸とアルコールとのエステル化反応により得ることができる。かかる芳香族多価カルボン酸としては、具体的には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられ、中でも、フタル酸を用いると、得られる芳香族多価カルボン酸エステル化合物の冷媒相溶性がより高められるので好ましい。

【0099】また、アルコールとしては、1価アルコール、多価アルコールのいずれも使用可能であるが、低温流動性の観点から1価アルコールを用いることが好ましい。かかる1価アルコールとしては、具体的には、イソプロパノール、直鎖状又は分岐鎖状のブタノール、直鎖

状又は分岐鎖状のペンタノール、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサノール、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタノール、直鎖状又は分岐鎖状のオクタノール、直鎖状又は分岐鎖状のノナノール、直鎖状又は分岐鎖状のデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のウンデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のドデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のトリデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデカノール、シクロヘキサノール、メチルヘキサノール、ジメチルヘキサノール、エチルヘキサノール等が挙げられる。

【0100】芳香族多価カルボン酸とアルコールとのエステル化反応の反応方法及び反応条件としては、上記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の説明において例示された反応方法及び反応条件が例示される。また、当該エステル化反応においては、上記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の説明において例示されたエステル化触媒を使用することができる。

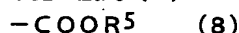
【0101】(脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物)本発明にかかる脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物は、その分子中に2個以上のエステル基を有し、且つ脂環式環、芳香族環のいずれも有さないものである。脂肪族鎖式1価カルボン酸エステルを上記の脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と組み合わせて用いた場合には、冷媒相溶性が不十分となる。また、本発明にかかる脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物の価数(エステル基の個数)は2以上であれば特に制限されないが、4価以下であることが好ましく、3価以下であることがより好ましく、2価であることが特に好ましい。脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物の価数が4価を超えると、冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が低下する傾向にある。

【0102】なお、本発明でいう脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物とは、鎖状炭化水素基に2個以上のエステル基が結合した構造を有するものの他、当該鎖状炭化水素基の2個以上がエーテル結合等を介して結合した有機基に2個以上のエステル基が結合したもののや、2個のエステル基同士が互いに直接結合したシウ酸エステルを包含するものである。なお、当該脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物は炭素原子、酸素原子、窒素原子の他、窒素原子、フッ素原子等の原子を含んでいてもよいが、炭素原子、酸素原子及び窒素原子のみからなる化合物であることが好ましい。

【0103】本発明にかかる脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物が鎖状炭化水素基を有する場合、鎖状炭化水素基は直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよく、また、飽和鎖状炭化水素基、不飽和鎖状炭化水素基のいずれであってもよいが、原料化合物の入手性の観点から直鎖状炭化水素基であることが好ましく、熱・加水分解

安定性の観点から飽和鎖状炭化水素基であることが好ましい。

【0104】また、当該脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物が有するエステル基は、後述するように、脂肪族鎖式多価カルボン酸とアルコールとのエステル化反応により形成され得るものである。かかるアルコールとしては1価アルコール、多価アルコールのいずれであってもよいが、低温流動性の観点から1価アルコールを用いることが好ましく、形成されるエステル基としては、下記一般式(8)：

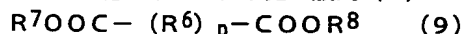


【式(7)中、 R^4 は炭素数1～30の炭化水素基を表す】で表されるものが好ましい。さらに、上記式(7)中の R^4 で表される炭化水素基の炭素数は2～24であることがより好ましく、3～18であることがより好ましい。このような炭化水素基としては、上記一般式

(1)中の R^1 の説明において例示されたアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられるが、これらの中でも、熱・加水分解安定性の観点から炭素数が上記の条件を満たすアルキル基、シクロアルキル基及びアルキルシクロアルキル基が好ましい。なお、 R^4 で表される炭化水素基がアリール基又はアルキルアリール基である場合、上記式

(7)で表されるエステル基は芳香族多価カルボン酸とフェノール類とのエステル化反応によって形成されるものであるが、便宜上、ここでいうアルコールにはフェノール類が含まれることとする。

【0105】このような脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物の中でも、下記一般式(9)：

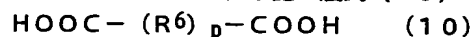


【式中、 R^6 は炭素数1～8の直鎖アルキレン基を表し、 R^7 及び R^8 は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～30の炭化水素基を表し、 p は0又は1を表す】で表される化合物が好ましい。

【0106】上記式(9)中、 R^6 で表される直鎖アルキレン基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等が挙げられる。また、 R^7 及び R^8 で表される炭化水素基の炭素数は、前述の通り1～30、好ましくは2～24、より好ましくは3～18であり、このような炭化水素基としては、上記一般式(1)中の R^1 の説明において例示されたアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。なお、上記式(9)中、 p は0又は1を表すが、 p が0の場合は2個のエステル基($-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{COOR}^8$)が直接結合したシユウ酸エステルとなる。

【0107】上記式(9)で表される脂肪族鎖式多価カ

ルボン酸エステルは、下記一般式(10)：



【式中、 R^6 及び p はそれぞれ上記式(9)中の R^6 及び p と同一の定義内容を表す】で表される脂肪族鎖式多価カルボン酸と、下記一般式(11)：



【式中、 R^7 は上記式(9)中の R^7 及び R^8 と同一の定義内容を表す】で表される1価アルコールとのエステル化反応により得ることができる。

【0108】上記式(10)で表される脂肪族鎖式多価カルボン酸としては、具体的には、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。また、1価アルコールとしては、上記芳香族多価カルボン酸エステル化合物の説明において例示された1価アルコールが挙げられる。これらの脂肪族鎖式多価カルボン酸エステルや1価アルコールは、それぞれ1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0109】上記のエステル反応の反応方法及び反応条件としては、上記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の説明において例示された反応方法及び反応条件が例示される。また、当該エステル化反応においては、上記脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の説明において例示されたエステル化触媒を使用することができる。

【0110】本発明の冷凍機油組成物は、芳香族多価カルボン酸エステル化合物又は脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物のうちのいずれか一方を含むものであってもよく、芳香族多価カルボン酸エステル化合物と脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物との双方を含むものであってもよいが、当該冷凍機油組成物中の芳香族多価カルボン酸エステル化合物と脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物との含有割合の総和は、潤滑性の観点から組成物全量を基準として好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、また、熱・加水分解安定性の観点から組成物全量を基準として好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

【0111】また、本発明の冷凍機油組成物が芳香族多価カルボン酸エステル化合物と脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物との双方を含む場合、芳香族多価カルボン酸エステル化合物と脂肪族鎖式多価カルボン酸エステルとの配合割合は特に制限されないが、質量比で99/1～1/99であることが好ましい。

【0112】さらに、本発明の冷凍機油組成物において、脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物の含有量と、芳香族多価カルボン酸エステル化合物及び脂肪族鎖式カルボン酸エステル化合物の合計の含有量との質量比

は特に制限されないが、潤滑性及び熱・加水分解安定性の点から40/60~99/1であることが好ましく、50/50~95/5であることがより好ましく、60/40~90/10であることがさらに好ましい。

【0113】このように、本発明の冷凍機油組成物は、脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物と芳香族多価カルボン酸エステル化合物及び／又は脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物との混合物（以下、「多価カルボン酸エステル混合物」という）を含有するものであり、多価カルボン酸エステル混合物は、通常、基油として用いられる。ここで、本発明の冷凍機油組成物の基油としては、多価カルボン酸エステル混合物のみを単独で用いてもよく、必要に応じて、多価カルボン酸エステル混合物と他の基油とを組み合わせ用いてもよいが、多価カルボン酸エステル混合物の含有割合は組成物全量を基準として40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。多価カルボン酸エステル混合物の含有割合が前記下限値未満であると、潤滑性及び熱・加水分解安定性が低下する傾向にある。

【0114】本発明において多価カルボン酸エステル混合物と共に用いられる他の基油としては、鉱油、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリオレフィン等の炭化水素油；上記の多価カルボン酸エステル化合物以外のエステル系基油（ポリオールエステル、コンプレックスエステル等）、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル等の酸素を含有する合成油、等が挙げられるが、本発明においては、酸素を含有する合成油を用いることが好ましい。これらの基油の配合量は、多価カルボン酸エステル混合物100重量部に対して好ましくは150重量部以下であり、より好ましくは100重量部である。多価カルボン酸エステル混合物以外の基油の配合量が前記上限値を超えると、潤滑性と熱・加水分解安定性との両立が困難となる傾向にある。

【0115】本発明の冷凍機油組成物は、上記の多価カルボン酸エステル混合物及び必要に応じて配合される基油を含有するものであり、これに添加剤を配合せずとも好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した状態で使用することもできる。

【0116】本発明の冷凍機油の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル及び亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することが好ましい。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0117】具体的には例えば、リン酸エステルとして

は、トリブチルホスフェート、トリベンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等；酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノベンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジベンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等；酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩等；塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアリキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェート等；亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジベンチルホスファイト、ジヘキ

シルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0118】これらのリン化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.01～5.0質量%、より好ましくは0.02～3.0質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

【0119】また、本発明の冷凍機油において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、

- (1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (3) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (4) アリルオキシラン化合物
- (5) アルキルオキシラン化合物
- (6) 脂環式エポキシ化合物
- (7) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (8) エポキシ化植物油

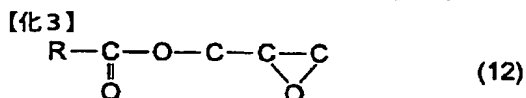
からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することが好ましい。

【0120】(1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えば*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*i*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

【0121】(2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリ

シジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が例示できる。

【0122】(3) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(12)：



(上記式(12)中、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表す)で表される化合物が挙げられる。

【0123】上記式(12)中、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7～18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、フェニル基及び炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

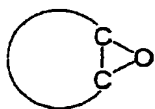
【0124】グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルー-*tert*-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

【0125】(4) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキルー1,2-エポキシスチレン等が例示できる。

【0126】(5) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,1,2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1,2-エポキシイコサン等が例示できる。

【0127】(6) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(13)：

【化4】



(13)

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【0128】脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、2-(7-オキサビシクロ

[4, 1, 0] ヘプト-3-イル) -スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-[7] オキサビシクロ[4, 1, 0] ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン等が例示できる。

【0129】(7) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と炭素数1~8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0130】(8) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

【0131】これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させることができることから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0132】これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)でその含有量が0.1~5.0質量%、より好ましくは0.2~2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

【0133】また、上記リン化合物及びエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

【0134】さらに、本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノ-

ル系の酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン、N, N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、又は数種類組み合わせることも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0135】なお、リン化合物、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤は、本発明の冷凍機油組成物の化学的安定性を低下させる恐れがあるので、これらの極圧剤を配合する場合には化学的安定性が十分に高いものを選定するか、あるいは極圧剤を配合しないことが好ましい。

【0136】本発明の冷凍機油組成物の動粘度は特に限定されないが、40℃における動粘度が好ましくは3~500mm²/s、より好ましくは4~400mm²/s、最も好ましくは5~300mm²/sとすることができる。また、100℃における動粘度は好ましくは1~50mm²/s、より好ましくは1.5~40mm²/s、最も好ましくは2~30mm²/sとすることができる。

【0137】また、本発明の冷凍機油組成物の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは1.0×10¹¹Ω・cm以上、より好ましくは1.0×10¹²Ω・cm以上、最も好ましくは1.0×10¹³Ω・cm以上とすることができる。特に、密閉型冷凍機用に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、ここでいう体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した25℃での値[Ω・cm]を意味する。

【0138】さらに、本発明の冷凍機油組成物の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油組成物全量基準で好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

【0139】さらにまた、本発明の冷凍機油組成物の全酸価は特に限定されないが、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止するため、好ましくは0.1mg KOH/g以下、より好ましくは0.05mg KOH/g以下とすることができる。なお、ここでいう全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油-中和価試験方法」に準拠して測定した値[mg KOH/g]を意味する。

【0140】さらにまた、本発明の冷凍機油組成物の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油組成物の熱・加水分解安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した値 [ppm] を意味する。

【0141】上記の構成を有する本発明の冷凍機油組成物は、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性との双方が十分に高く、且つ冷媒相溶性及び電気絶縁性に優れるものであり、冷媒と混合されて冷凍機用流体組成物として使用される。

【0142】すなわち、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明の冷凍機油組成物と、ハイドロフルオロカーボン、フッ素含有エーテル、非フッ素含有エーテル、二酸化炭素及び炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種の冷媒と、を含有することの特徴とするものである。

【0143】ハイドロフルオロカーボン (HFC) としては、炭素数1~3、好ましくは1~2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン (HFC-32)、トリフルオロメタン (HFC-23)、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a) 等のHFC、又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32=60~80質量%/40~20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40~70質量%/60~30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a=40~60質量%/60~40質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質量%の混合物；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35~55質量%/1~15質量%/40~60質量%の混合物等が好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物 (R410A)；HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物 (R410B)；HFC-125/HFC-143a=50/5

0質量%の混合物 (R507C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物 (R407C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物 (R407E)；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物 (R404A) 等が挙げられるまた、自然系冷媒としては二酸化炭素や炭化水素等が挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1~5、好ましくは1~4のアルカン、シクロアルカン、アルケン又はこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン又はこれらの2種以上の混合物等があげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が好ましい。

【0144】本発明の冷凍機用流体組成物における冷凍機油組成物と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒100重量部に対して冷凍機油が好ましくは1~500重量部、より好ましくは2~400重量部である。

【0145】本発明の冷凍機油組成物及び冷凍機用流体組成物は、その優れた電気特性や低い吸湿性から、あらゆる冷凍機において好適に使用される。かかる冷凍機としては、具体的にはルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられる。また、本発明の冷凍機油組成物は、密閉型圧縮機を有する冷凍機に特に好ましく用いられる。さらに、本発明の冷凍機油は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能である。

【0146】本発明の冷凍機油組成物及び冷凍機用流体組成物を好適に用いることのできる冷媒循環システムの構成としては、代表的には、冷媒圧縮機、凝縮器、膨張機構、蒸発器がこの順でそれぞれ流路を介して接続されており、必要に応じて該流路中に乾燥器を具備するものが例示される。

【0147】冷媒圧縮機としては、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧

容器方式の圧縮機、等が例示される。

【0148】モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点50℃以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度120℃以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/EI)、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/PE)等が挙げられる。

【0149】乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径3.3オングストローム以下、25℃の炭酸ガス分圧250mmHgにおける炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下であるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和(株)製の商品名XH-9, XH-10, XH-11, XH-600等が挙げられる。

【0150】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0151】実施例1～12、比較例1～7

実施例1～12及び比較例1～7においては、それぞれ以下に示す基油及び添加剤を表1又は表2に示す組成となるように配合して試料油を調製した。得られた試料油の性状(40℃及び100℃における動粘度、全酸価)を表1及び表2に示す。

【0152】(基油)

基油1：4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、*i*so-ブタノール及び2-エチルヘキサノールから得られるエステル

(エステル1：40質量%、エステル2：8質量%、エステル3：52質量%)

基油2：1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、*i*-ブタノール及び2-エチルヘキサノールから得られるエステル

(エステル4：38質量%、エステル5：12質量%、エステル6：50質量%)

基油3：ジオクチルフタレート

基油4：ジオクチルセバシエート

基油5：ジオクチルアジベート

基油6：ジイソノニルアジベート。

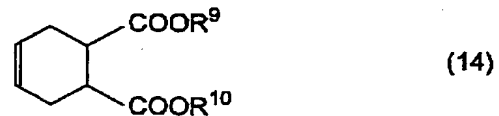
【0153】(添加剤)

添加剤1：ネオデカン酸グリシジルエステル

添加剤2：トリクレジルフォスフェートネオデカン酸グリシジルエステル。

【0154】なお、上記の基油1におけるエステル1～3はそれぞれ下記一般式(14)：

【化5】



で表される構造を有する4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エステルであり、各エステルにおけるR⁹及びR¹⁰は以下の通りである。

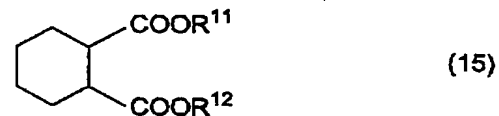
【0155】エステル1 R⁹：*i*so-ブチル基、R¹⁰：2-エチルヘキシル基

エステル2 R⁹：*i*so-ブチル基、R¹⁰：*i*so-ブチル基

エステル3 R⁹：2-エチルヘキシル基、R¹⁰：2-エチルヘキシル基。

【0156】また、上記の基油2におけるエステル4～6はそれぞれ下記一般式(15)：

【化6】



で表される構造を有する1, 2-シクロヘキサジカルボン酸エステルであり、各エステルにおけるR¹¹及びR¹²は以下の通りである。

【0157】エステル4 R¹¹：*i*so-ブチル基、R¹²：2-エチルヘキシル基

エステル5 R¹¹：*i*so-ブチル基、R¹²：*i*so-ブチル基

エステル6 R¹¹：2-エチルヘキシル基、R¹²：2-エチルヘキシル基。

【0158】次に、実施例1～12及び比較例1～7の各試料油を用いて、以下に示す試験を行った。

【0159】(冷媒との相溶性試験) JIS-K-2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、HFC-134a冷媒(1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン)29gと試料油1gとを混合して0℃に冷却し、冷媒と試料油とが相互に溶解しあっているか、分離又は白濁しているかを観察した。得られた結果を表1、2に示す。

【0160】(熱・加水分解安定性試験) 予め含有含有

量が500ppm(質量換算値)に調整された試料油90g、HFC-134a冷媒10g及び触媒(鉄、銅、アルミニウムの各線)をオートクレーブに秤取して密閉し、180℃で5時間保持した後の試料油の全酸価を測定した。得られた結果を表1、2に示す。

【0161】(潤滑性試験)ASTM D3233に準拠して、80℃の温度下、試料油70gにHFC-134a冷媒を10L/hで吹き込みながら、荷重150lbで5分間の慣らし運転を行った後、荷重330lbで1時間の摩耗試験を行った。本試験においては、試験片としてアルミニウム製ピン(A390)と鉄製Vブロック(ASTM)とを用い、試験後のピンの摩耗量を測定して各試料油の潤滑性を評価した。得られた結果を表1及び表2に示す。

【0162】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
組成 [質量%]												
基油1	80	80	79.75	50	-	-	80	-	80	-	80	80
基油2	-	-	-	-	80	79.75	-	80	-	80	-	-
基油3	10	20	19.75	50	20	19.75	-	-	-	-	-	-
基油4	-	-	-	-	-	-	20	20	-	-	-	-
基油5	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-	-
基油6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20
添加剤1	-	-	0.5	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
添加剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
粘度 [mm ² /s]												
40℃	13.1	14.1	14.1	17.7	14.8	14.8	12.1	12.7	11.1	11.6	11.9	12.4
100℃	2.7	2.9	2.9	3.3	2.9	2.9	2.7	2.8	2.6	2.6	2.7	2.8
全酸価 [mgKOH/g]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
相溶性試験	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
熱・加水分解安定性試験 (全酸価 [mgKOH/g])	0.19	0.21	0.00	0.45	0.12	0.00	0.36	0.31	0.41	0.29	0.40	0.26
潤滑性試験 (ピン摩耗量 [mg])	0.5	0.4	0.3	0.1	0.3	0.3	0.6	0.5	0.7	0.4	0.7	0.6

【0163】

【表2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
組成 [質量%]	基油 1	100	-	-	-	-	-	-
	基油 2	-	100	99.5	-	-	-	-
	基油 3	-	-	-	100	-	-	-
	基油 4	-	-	-	-	100	-	-
	基油 5	-	-	-	-	-	100	-
	基油 6	-	-	-	-	-	-	100
	添加剤 1	-	-	-	-	-	-	-
	添加剤 2	-	-	0.5	-	-	-	-
動粘度 [mm ² /s]	40°C	12.2	12.9	12.2	27.0	11.6	7.7	10.8
	100°C	2.6	2.7	2.6	4.2	3.2	2.3	3.0
全酸価 [mgKOH/g]		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
相溶性試験		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
熱・加水分解安定性試験 (全酸価 [mgKOH/g])		0.16	0.09	0.46	0.89	1.28	1.69	0.77
潤滑性試験 (ピン摩耗量 [mg])		1.6	1.3	0.9	0.1	0.1	0.1	0.2

【0164】表1に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油組成物である実施例1～12の試料油においては、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性が十分に高水準で両立されており、さらに十分に高い冷媒相溶性が達成されていることが確認された。

【0165】これに対して、表2に示すように、芳香族多価カルボン酸エステル化合物、脂肪族鎖式多価カルボン酸エステル化合物のいずれも含有しない比較例1～4の試料油や、脂肪族環式多価カルボン酸エステル化合物を含有しない比較例5～7の試料油は、冷媒雰囲気下での潤滑性又は熱・加水分解安定性のいずれかが不十分で

あった。

【0166】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の冷凍機油組成物は、冷媒雰囲気下での潤滑性と熱・加水分解安定性の双方が十分に高く、且つ冷媒相溶性及び電気絶縁性に優れるものである。したがって、本発明の冷凍機油組成物、並びにそれを用いた本発明の冷凍機用流体組成物を冷凍機器に用いることによって、冷媒圧縮機の摺動部材の摩耗や膨張機構の閉塞を十分に防止することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 1 0 M 129/70

C 1 0 M 129/70

F 2 5 B 1/00

3 9 5

F 2 5 B 1/00

3 9 5 Z

// C 1 0 N 30:00

C 1 0 N 30:00

Z

30:06

30:06

40:30

40:30